

INVESTIGACIONES HIDROMETALÚRGICAS DE TECNOLOGÍAS LIMPIAS

DANIEL F. LOVERA DÁVILA (*)

Resumen

Una selección de aplicaciones hidrometalurgias se muestran en el procesamiento de concentrados sulfurados, estando influenciados por las regulaciones de medio ambiente; siendo conocidas como tecnologías limpias.

Se describe la Tecnología Hidrometalurgia de Lixiviación, Extracción por Solventes y Electrodeposición, así como se revisan una serie de investigaciones actuales para evitar la producción de SO_2 mediante la ruta hidrometalúrgica LIX - SX - EW ; así como también el manejo de residuos sólidos con tenores de arsénico, para su seguro almacenamiento.

(*) Profesor de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica - UNMSM

I.- OBJETIVOS

Mostrar las ventajas de desarrollar nuevas tecnologías que sean compatibles con las exigentes condiciones ambientales. Mostrar que los procesos Hidrometalúrgicos pueden mitigar los altos índices de contaminación atmosférica por emisiones de SO_2 y As.

Poner en relieve las investigaciones Metalúrgicas que son de importancia para crear tecnologías limpias.

Incentivar las investigaciones a nivel de Universidad y de Empresa para lograr contar con tecnologías propias que cumplan las especificaciones ambientales.

II.- BOSQUEJO HISTORICO

En el contexto histórico podemos ver que nuestro país tuvo el privilegio en América de realizar las primeras experiencias en la hidrometalurgia del tratamiento de aguas de mina en 1637 con Alonso Barba para extraer cobre [29]. Pasaron los años hasta que 1848 el químico Pedro Hugón instaló en Arqueta (Cajamarca) una planta de lixiviación (Proceso Augustín).

En Hualgayoc en 1890 se iniciaron los primeros ensayos de lixiviación, para que un año más tarde instalarse oficinas de lixiviación en el mismo Hualgayoc y en Bambamarca.

En 1892 se instalan plantas de lixiviación con hiposulfito de sodio en San José (Castrovirreyna), Gazuna (Cajatambo) y en Pilancos (Hualgayoc).

Nos sigue relatando el Ing. Samamé en su monumental obra del Perú Minero, que la compañía Minera Pataz (El Gigante) empezó con el tratamiento de minerales de oro por el método de cianuración en 1895. Ya en 1897 funcionaban en nuestro país trece (13) plantas de lixiviación.

Pasaron los años hasta que en 1945 en nuestro país se comienza a producir soluciones de sulfato de cinc a partir de minerales sulfurados. En 1975 se empieza aplicar el sistema de intercambio iónico en Cerro Verde [30].

Desde la década de 1980 emergen plantas hidrometalúrgicas de envergadura tales como: Cajamarquilla, Cerro Verde, planta de agua de mina de Cerro de Pasco, Yanacocha y otros que se están materializando con buenas perspectivas para desarrollar las tecnologías limpias en nuestro país.

III.- PROCESOS HIDROMETALÚRGICOS DE TECNOLOGÍA LIMPIA: LIX-SX-EW

Hidrometalurgia es la aplicación del proceso bastante conocido de extracción y separación de una sustancia soluble de otra insoluble, usando un solvente inorgánico u orgánico, generalmente acuoso, a temperatura y presiones variables.

En la Hidrometalurgia podemos considerar los siguientes aspectos:

- 1.- Pre-tratamiento o Preparación
- 2.- Lixiviación
- 3.- Separación Sólido - Líquido
- 4.- Purificación y Extracción
- 5.- Recuperación final del Valioso

1.- Preparación

Para lixiviar un mineral es necesario conocer el tamaño adecuado de partículas y densidad de pulpa para lograr una mejor eficiencia de extracción al menor costo posible. Algunas veces es necesario cambiar la estructura química para hacer una lixiviación preferencial.

2.- Lixiviación

Es un proceso en que los valores metálicos contenidos en un mineral son transferidos selectiva y completamente, tanto como sea posible, del estado sólido al líquido, dejando la ganga en la forma sólida para la separación subsecuente. El líquido que lixivia es normalmente una solución acuosa de un reactivo que reacciona con facilidad con el mineral pero no con la ganga.

La selección del reactivo para la lixiviación está controlada mayormente por los factores de selectividad y costo. Aunque las condiciones para lixiviar un mineral son determinadas por experimentación, ciertos factores son comunes en la lixiviación bajo condiciones normales de presión, como son el tamaño de partícula, composición y concentración del solvente, tiempo de contacto, temperatura, agitación, etc.

Se tiene algunas técnicas de lixiviación como:

- Lixiviación in situ.
- Lixiviación en pilas.
- Lixiviación por pre colación.
- Lixiviación por agitación.
- Lixiviación a presión.

3.- Separación Sólido - Líquido

Para separar el líquido de los sólidos muchas veces es necesario pasar por las etapas de sedimentación, espesamiento y filtración, y los requerimientos y costos de planta y equipo para estas etapas son muchas veces mayores que para la etapa de lixiviación.

4.- Purificación o Extracción

En muchos casos la solución madre, ya separada de los sólidos, que son en mayor parte relaves o ganga, no están todavía en condiciones de ir a la etapa final de recuperación de valores, por la sencilla razón que la solución madre contiene muchas impurezas que pueden precipitarse juntos con el producto final deseado, impurificándolo y afectando su calidad. Por eso la solución tiene que pasar por una etapa de purificación, que en la mayoría de los casos consiste en:

- A) Cambio de pH
- B) Agregado de reactivos
- C) Uso del Intercambio Iónico
- D) Extracción por Solventes
- E) Membradas permeables

5.- Recuperación Final de Valores

La recuperación de valores de la solución purificada se puede hacer en general de dos maneras:

a) Por precipitación o reducción química con diversos agentes reductores a condiciones normales o bajo presión, b) Por Reducción Electrolítica.

a) Por precipitación y reducción química.- La precipitación o cementación es una reacción bien conocida desde hace siglos, un clásico ejemplo es la cementación de cobre con hierro. Siguiendo con el ejemplo del cobre, entre las diversas posibilidades debemos mencionar las siguientes:

a.1.- Precipitación como cloruro cuproso.

a.2.- Precipitaciones como soluciones amoniacales por descomposición y volatilización del solvente.

a.3.- Precipitación con anhídrido sulfuroso de soluciones en forma de sulfatos.

a.4.- Precipitación con Hidrógeno sulfurado.

b) Por Reducción Electrolítica.- El empleo de la corriente eléctrica permite obtener el metal con una pureza del 99.999%. La electro-refinación de ánodos solubles de un metal a partir de una solución acuosa que lo contiene al estado de Tones disueltos. Para que un proceso de electro-refinación sea económico, se debe obtener de un depósito catódico de buena calidad mediante una operación con eficiencia de corriente lo más alta posible.

IV.- INVESTIGACIONES EN TECNOLOGÍAS LIMPIAS

a) Abatimiento del Dióxido de Azufre

En el presente, muchos minerales sulfurados son tratados por métodos pirometalúrgicos para producir metal base. Los métodos pirometalúrgicos, sin embargo generan SO_2 , el cual contribuye en gran manera a la contaminación ambiental. Las técnicas hidrometalúrgicas han sido consideradas por muchos años, como una alternativa para procesar concentrados sulfurados y de esa forma superar los problemas de polución del SO_2 . En esa ruta ha habido mucho interés en el uso del medio clorurante para lixiviar minerales sulfurados. De los lixiviantes clorurantes existentes son el cloruro cúprico y férrico los que muestran ventajas específicas considerando la contaminación de la solución y la separación del lixivante del lixiviado en el desarrollo del proceso.

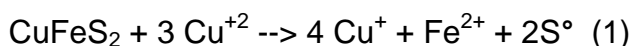
Las posibilidades técnicas de mitigar la alta producción de SO_2 son:

- 1.- Formación del Azufre Elemental
- 2.- Formación de Sales sulfato
- 3.- Producción del Ácido Sulfúrico

a.1) Formación de Azufre elemental

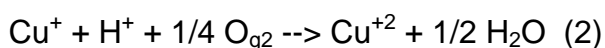
En la actualidad se vienen haciendo numerosas investigaciones en el contexto mundial, para lixiviar los minerales sulfurados (Chalcopirita, Chalcocita, Esfalerita, entre otros), en sistemas altamente oxidantes (cloruro cúprico, cloruro férrico, entre otros), con bastante éxito como lo reportan MacDonald, Wilson, Hirato, Hubli, entre otros.

Numerosos métodos de lixiviación han sido propuestos para la lixiviación de la calcopirita en el medio cloruro cúprico [7,11]. Sin embargo, a pesar de las ventajas potenciales de los métodos de lixiviación clorurante para concentrados de cobre calcopirítico, la tecnología permanece en estado de desarrollo. La disolución de la calcopirita en soluciones de cloruro cúprico ha sido representado por la siguiente reacción [1,3,4]

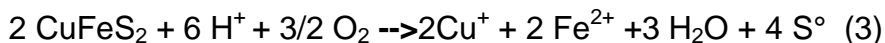


En soluciones acuosas, la reacción (1) es llevado a cabo en presencia de exceso de iones cloruro para mantener los iones cuprosos en la solución como complejos de cloruro cúprico, principalmente CuCl_2^+ y CuCl_3^{2-} [1,5,12]. Este acomplejamiento normalmente es por adición de cloruro de sodio o otras sales de cloruros en concentraciones altas.

En presencia de oxígeno, los iones cuprosos reoxidan al estado cúprico, tal como se muestra:

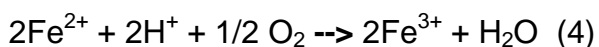


De ese modo, manteniendo una alta razón de iones cúprico/cuproso en la solución la cual favorecerá la concentración del azufre. La siguiente reacción tiene también lugar en el sistema [13,14]



y la subsiguiente oxidación de los iones cuprosos por el oxígeno, según la reacción (2).

La oxidación de los iones ferrosos a férrico por el oxígeno también es posible [13,14] de acuerdo a:

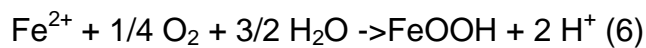


Los iones férrico formados por la reacción (4) pueden también oxidar los iones cuprosos tal como se muestra:



La ecuación (5) lentamente favorece Cu^{2+} y Fe^{2+} [15] Si bien están ahí presentes en equilibrio con las otras especies.

Las reacciones desde el (2) hasta el (4) consumen ácido con lo cual producen un aumento en el pH de la solución, a medida que procede la lixiviación. Si el pH permanece suficientemente elevado, el hierro en solución puede precipitar como b - FeOOH (Akaganeite) [16,17] de acuerdo a:



Como podemos apreciar en las reacciones (1) y (3) se obtienen como producto el azufre elemental (S°), con lo cual este proceso de lixiviación sería una interesante ruta para no producir el dióxido de azufre (SO_2).

Este proceso no solamente es válido para la calcopirita, sino también puede ser aplicado ventajosamente para otros sulfurados tales como: ZnS, PbS, AgS, entre otros. Como mostramos a continuación:

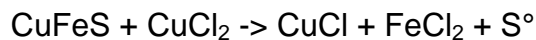
- Lixiviación del Concentrado de Plomo - Plata:



- Lixiviación del Concentrado de Zinc:



- Lixiviación del Concentrado de Cobre:



a.2.-Formación de Sales Sulfato

Minerales sulfurados de Cobre, tal como la chalcocita, bomita reaccionan en presencia de acción bacterial con ácido sulfúrico a velocidades de disolución razonables, para que posteriormente ser tratados por la ruta lixiviación, extracción por solventes y electrodeposición. La calcopirita mineral más abundante de cobre, es bien refractario a la lixiviación por este proceso.

Pero el camino para solucionar este problema es el pre-tratamiento de calcopirita convirtiéndola a una forma lixiviable. Este criterio fue adoptado en un trabajo

reciente llamado proceso de Tostación Cal - Concentrado, lo cual fue corrido por la Imperial College - U de Concepción (Chile).

En este proceso concentrado sulfuro de Cobre es mezclado con una cantidad apropiada de cal y se fabrican pellets con diámetros en el rango de 0.5 - 1.0 cm. Estos pellets son tostados con aire para oxidar el cobre y el azufre. El último reacciona inmediatamente con la cal en el pellet formando sulfato de calcio in situ, además previene el escape de dióxido de azufre en los gases de tostación. En el caso de la calcopirita, la reacción de tostación:



El producto es una mezcla al estado sólido es soluble en ácido sulfúrico diluido y en este medio se recupera el cobre, y se tiene fierro y azufre en un residuo no disuelto en formas termodinámicas estables. El licor de sulfato de cobre puede ser procesado por la vía SX-EW.

Este concepto fue primero desarrollado en los estados Unidos en los años 1970 (Haver and Wong 1972 ; Bartlett and Huang, 1973). El profesor Jim Jeffes de la Imperial College hizo un desarrollo para minerales sulfurados de Cobre.

a.3.-Producción de ácido sulfúrico

El dióxido de azufre de la fundición de metales no ferrosos o de combustiones se recupera en forma muy económica como ácido sulfúrico, y con mayor frecuencia como dióxido de azufre líquido o sales sulfato. El ácido sulfúrico se ha obtenido durante mucho tiempo a partir de los gases más ricos, en fundiciones con acceso a los mercados.

Las emisiones de las plantas nuevas de ácido sulfúrico están limitadas a 2 kg de dióxido de azufre y 75 g de niebla ácida por tonelada métrica de ácido fabricado.

Se están instalando fundiciones continuas de cobre, como las de los procesos Outokumpu Oy , Mitsubishi y Noranda, con fin de recuperar gases de dióxido de azufre de gran fuerza adecuados para una conversión eficiente en ácido sulfúrico, lo que reduce la contaminación atmosférica.

Las emisiones de las instalaciones nuevas de calderas grandes para vapor, calentadas con carbón, están limitadas en la actualidad a 516 g de SO₂ por 100 Mj de combustible quemado. Por lo general, el exceso de SO₂ es eliminado en lavadores de colas, y los sulfatos y/o sulfitos resultantes son desechados sin recuperar su contenido de azufre.

El proceso de contacto se ha ido modificando en forma gradual para emplear doble absorción (también llamada doble catálisis), lo que aumenta los rendimientos y reduce las emisiones de SO₂ sin conversión en la chimenea. Las

normas de los Estados Unidos especifican valores para las emisiones máximas permitidas de SO₂ provenientes de plantas de ácido y requieren que todas las plantas nuevas empleen el proceso de doble absorción, o se les adapten sistemas de lavado de los gases de la chimenea para lograr niveles de emisión comparables.

Para las plantas en las se quema azufre, las emisiones permitidas son equivalentes al 99.7 % de conversión de SO₂, y para las plantas en las que se utilizan gases de fundiciones, a más o menos entre 99.0 y 99.5 % de conversión. Las conversiones en las que se empleó el proceso de contacto con una Bola absorción fueron, por lo general, de entre 99.7 y 98%. Aunque en algunas unidades se usan lavadores alcalinos en los gases de cola para mantenerse dentro del límite, en la mayor parte de las nuevas plantas se utiliza la doble absorción.

b) Abatimiento del Arsénico

- Un problema serio es el almacenamiento del arsénico más que mantener las condiciones ambientales en la planta.
- El arsénico es empleado para la fabricación de insecticidas y en el tratamiento de la madera.
- En la práctica industrial, una de las rutas para atrapar arsénico es precipitar desde la solución en presencia del exceso de hierro por adición de cal a pH controlado, formando un producto gelatinoso hidróxido férrico. (Ferrihydrite)
- Este Material absorbe arsénico y es muy efectivo para remover el As de la solución.
- En términos de estabilidad la ferrihidrita no es estable respecto a la goethita y esta transformación puede eventualmente ocurrir, lo que puede disolver el As.
- Se han efectuado una serie de investigaciones de métodos de disposición de Arsénico. Una de las mejores investigaciones al respecto fueron desarrolladas en el Imperial College con la MIRO (Organización de Investigaciones Industria Minera)
- El trabajo consistió en estudiar las relaciones entre estructura - estabilidad para un sistema hierro - arsenato - sulfato agua mostrando para una temperatura cercana de 100 °C, una serie de fases cristalinas de ferro- Arsenatos.
- Esto incluye al bien conocido mineral scorodita FeAsO₄ 2 H₂O más otras fases no conocidas.

- La relación de estas fases como una función de la temperatura de precipitación y la relación molar Fe: As. (Swash y Monhemius, 1994)
- La solubilidad de estas fases, fue determinado con el Test US EPA TCLP, un límite permitido de 5 mg As/l
- Todas estas consideraciones de abundancia en la naturaleza del mineral Scorodita, que es sometido a todas las inclemencias del clima y la oxidación, sugiere que la precipitación del Arsénico como scorodita es la posible ruta final para la captura del As, de una manera muy apropiada ambientalmente.
- La captura del Arsénico en el proceso de tostación de la Cal-Concentrado lo estudiaron Terry , Sanchez y Ulloa (1993)
- Un Concentrado, con altos contenidos de Enargita $\text{Cu}_3 \text{AsS}_4$ y en una investigación de la conducta de la cal - producto tostado, muestran para condiciones de reacción óptimas, cerca de 85 % de As, fue retenido en los pellets calcinados en la forma de Arsenato de calcio.
- Trabajos de Wash y Monhemius (1995) ha mostrado que en el mínimo de los casos produce arsenatos de calcio, en donde la solubilidad del arsénico es también alta en estos compuestos.

V.- CONCLUSIONES

- 1.- Podemos puntualizar que es de importancia el desarrollo de investigaciones en cuanto a tecnologías limpias de acuerdo a nuestra realidad de país polimetálico y que esté de acuerdo a las normas de preservación del medio ambiente.
- 2.- En cuanto a la mitigación del SO_2 es preciso acotar que se tiene que tomar en cuenta las rutas disponibles: de producción de ácido sulfúrico, de obtención de azufre elemental o de producir sulfatos que atrapen al azufre impidiendo que se produzca SO_2 .
- 3.- El problema del arsénico tanto en los concentrados, como también en las operaciones pirometalúrgicas en los humos o en las escorias es preciso desarrollar toda una serie de investigación para su recuperación y su posterior encapsulamiento como productos estables a las condiciones ambientales, de tal forma que se pueden almacenar con seguridad.
- 4.- Es fundamental dar prioridad a la evaluación del impacto ambiental durante la misma síntesis misma del proceso, para así analizarlo y cuantificar los efectos ambientales múltiples en un marco más amplio, de tal forma que se incorporen en el análisis de costos y beneficios del proceso productivo.

5.- Quedan muchas mejoras potenciales dentro de los marcos de las tecnologías nacionales existentes, y de las nuevas que irán emergiendo en los próximos años. Se están haciendo esfuerzos para reducir las emisiones de SO₂, de material particulado y arsénico de acuerdo a las normas ambientales, pero es preciso que la Universidad pueda conjuntamente con la industria desarrollar las investigaciones fundamentales que permitirán ser aplicadas en sus centros laborales de tal forma que se mitiguen la contaminación ambiental.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo recibido de la Dirección General de Investigaciones de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y a los participantes del Proyecto de Investigación N° 81601051 - UNMSM

VI.-REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. McDonald and S.H. Langer. "Cupric Chloride Leaching of Model Sulfur Compounds for Simple Copper Ore. Concentrate". Met.Trans. B, 14B (1983), 559-570.
2. P. Wilson and W.W. Fisher. "Cupric Chloride Leaching of Chalcopyrite", GJ Met. 2 (1981), 52-57.
3. Bonan, J.M. Demarthe, H. Renon and Baratin, "Chalcopyrite Leaching by CuCl in Strong NaCl in Strong NaCl Solutions", Met. Trans.B 12 B (1981), 269-274.
4. W. McDonald. T.J. Udovic, J.A. Dumesic and S. H. Langer, "Equilibria Associated with Cupric Chloride Leaching of Chalcopyrite Concentrates", Hydrometallurgy 13 (1984), 125 -135.
5. Hirato, H. Majima and Y. Awakura, "The Leaching of Chalcopyrite with cupric chloride", Met. Trans. B 18B (1987), 31 - 39.
6. T.K. Mukherjee, R.C. Hubli and C.K. Gupta, "Cupric ChlorideOxygen Leach Process of a Nickel - Copper Sulfide Concentrate", Hydrometallurgy 15 (1985), 25 - 32.
7. K. Cathro, "Recovery of Copper from Chalcopyrite Concentrate by Means of Sulfur Activation, Cupric Chloride Leach, and Electrolysis", Proc.Australas. Inst. Min. Metall, 252 (1974), 1 - 11.
8. K. Cathro. "Recovery of Copper from Chalcopyrite by Means of a Cupric Chloride Leaching", Extractive Metallurgy of Copper, Vol 2, ed.J.C. Yannopoulos and J.C. Agarwal (AIME, New York, 1976), 776 - 792.

9. M. Demarthe, L. Gandon and A. Guorgdaux, "A New Hydrometallurgical Process for Copper", Extractive Metallurgy of Copper, vol 2, ad. J.C. Yannopoulos and J.C. Agarwal (AIME. New York, 1976), 825 - 848.
10. Atwood and R.W. Livingstone, " The CLEAR Process a Duval Corporation Development", Erzmetall, 5 (1980) 251 - 255.
11. McNamara, W.A. Ahrens and J.G.Franek, "A Hydrometallurgical Process for the Extraction of Copper", CIM Bull, March (1980), 201 -204.
12. Hubli, T.K. Mukherjee. S, Venkatachalam, R.G. Bautista, C.K. Gupta, " Kinetics of Millerite Dissolution in Cupric Chloride Solutions", Hydrometallurgy, 38 (1995) 149 - 159.
13. Habashi and T. Toor, " Aqueous Oxidation of Chalcopyrite in Hydrochloric Acid", Metal I.Trans.13. IOB(1979) 49 - 56. 14.- Kunda, R. Hitesman and H. Velman, "Treatment of Sulfidic Copper Concentrate in Chloride Systems", Extractive Metallurgy of Copper, Vol 2, ed J.C. Yannopoulos and J.C. Agarwal (AIME, New York, 1976), 793 - 813.
15. M.L.O. Malley and K.C. Liddell, "Leaching of CuFeS by Aqueous FeCl₃, HCl and NaCl: Effect of solution Composition and Limited Oxidant", Metall. Trans.B. 18B (1987). 505 - 510. 16.- Beutier, J.P. Burzynsky and Y. Torre, "Iron Elimination by Oxygen in Acid Cuprous Chloride Solutions : The Casej of the Minemet Process", Iron Control in Hydrometallurgy, ed. J.E. Dutrizac and A.J. Monhemius (Ellis Horwood Limited, West Sussex, 1986), 640 - 656.
17. Davey and T.R. Scott, "Formation of b-FeOOH and in the Goethite Process", Trans. Inst. Min , and Metall C., (1975), 83 -86.
18. Lovera Dávila Daniel F, " Lixiviación de la Chalcopirita en el Sistema CuCl₂ - O₂ a Presión Atmosférica", VII Congreso Nacional de Ingeniería Metalurgia y de Materiales con Participación Internacional, Huancayo, (1997)
19. R. Padilla, D. Lovera, M.C. Ruiz, "Leaching of Chalcopyrite in CuCl₂ - NaCl - O₂ System", Materials Processing Fundamentals Symposium V, USA(1996)
20. Semrau, Control of sulfur Oxide Emissions form Primary Copper, Lead , and Zinc Smelters. J.Air Pollut. Control Assoc. 21 185 (1971)
21. Friedman, Sulfuric Acid Energy Design for the 80's, Chem. Eng . Prog. 78 (2) 51 (1982)
22. Semrau , Sulfur Oxides Control and Meatllurgical Technology, J. gMet. 23 (3) 41 (1971)

23. Davis, Sulfur Dioxide Absorbed from Tail Gas with Sodium Sulfite, Chem. Eng. 78 (27) 43 (1971)
24. Terry B. S, Arsenic Control in Hydrometallurgy and Pyrometallurgy, p 91 en Tecnologías Limpias para la Industria del Cobre , Chilean Ministry of Mines , 1992.
25. Ulloa A., Sanchez M. And Terry B.S : Calcium oxide as a reagent for the capture of Arsenic during the roasting of enargite, International Symposium on Extraction and Processing for the Treatment and Minimisation of Wastes, J.P. Hager et al (Eds) TMS - AIME San Francisco 1994.
26. Ulloa A., Sanchez M. and Terry B.S: Uso del Óxido de Calcio para prevenir emisiones de Arsénico en la Industria del Cobre, Tecnologías Limpias para la Industria del Cobre en Expomin 1994, Santiago 1994, May, 11-13
27. Padilla, R., Ruiz . M.C., Reducción Carbotérmica sin emisión de gases contaminantes, Tecnologías Limpias para la Industria del Cobre. II Seminario Internacional de Tecnologías Limpias. Expomin 1994 Santiago 1994, May 11-13.
28. Samamé. B.M., El Perú Minero, Tomo X: Cronología- 1983 - Instituto Geológico Minero y Metalúrgico. Lima - Perú.
29. Menacho et al., Acid Leaching of Copper Ores, Copper Hydrometallurgy Short Course, Copper 95, Santiago de Chile, November 23 - 24.
30. Terry. B., Allibert M., Pyrimetallurgy Fundamentals, Pre Conference Short Course IV Encuentro Hemisferio Sur sobre Tecnología Mineral, November, 18 - 19, 1994. Universidad de Concepción. Chile.
31. Zaror C., Criterios para el Diseño de Tecnologías Limpias en la Industria del Cobre, II Seminario Internacional de Tecnologías Limpias. Expomin 1994, Santiago 1994, May 245 - 256.